

## Beschreibung

### Phosphoreszierendes Elektrolumineszenzelement

In einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz organischer Halbleiter als funktionelle Materialien seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet. Der Einsatz halbleitender organischer Verbindungen, die zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, steht gerade am Anfang der Markteinführung, zum Beispiel in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Für einfachere Vorrichtungen ist die Markteinführung der OLEDs bereits erfolgt, wie die Autoradios der Firma Pioneer oder eine Digitalkamera der Firma Kodak mit "organischem Display" belegen. Dennoch besteht immer noch großer technischer Verbesserungsbedarf.

Eine neuere Entwicklung ist der Einsatz metallorganischer Komplexe, die Phosphoreszenz (= Triplett-Emission) statt Fluoreszenz (= Singulett-Emission) zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung derartiger Emittoren eine bis zu vierfache Quanten-, Energie- und Leistungseffizienz möglich. Dafür müssen allerdings entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden, die diese Vorteile auch in OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für die praktische Anwendung sind hier insbesondere ein effizienter Energieübertrag auf den Triplett-emittierenden Emitter und damit eine effiziente Emission, eine hohe operative Lebensdauer und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung zu nennen.

Der allgemeine Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, sowie in EP 01202358 beschrieben. Dabei besteht die Emissionsschicht in phosphoreszierenden Devices üblicherweise aus Phosphoreszenzfarbstoffen, z. B. Tris(phenylpyridyl)iridium ( $\text{Ir}(\text{PPy})_3$ ), die in Matrixmaterialien eindotiert sind. Diesem Matrixmaterial kommt eine besondere Rolle zu: Es muss den Ladungstransport und/oder die Ladungsträgerrekombination von Löchern und/oder Elektronen ermöglichen bzw. verbessern und gegebenenfalls die bei der Rekombination entstehende Energie auf den Emitter übertragen. Diese Aufgabe wird bislang überwiegend von Matrixmaterialien auf Carbazol-Basis, wie 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl (CBP), übernommen. Daneben sind vor kurzem Ketone und Imine (WO 04/093207) und Phosphinoxide, Sulfoxide, Sulfone, etc.

**THIS PAGE BLANK (USP 1)**

(nicht offen gelegte Anmeldung DE 10330761.3) als Matrixmaterialien beschrieben worden.

Matrixmaterialien auf Basis von Carbazol haben in der Praxis einige Nachteile. Diese sind unter anderem in der oftmals kurzen Lebensdauer der Devices und den häufig hohen Betriebsspannungen, die zu geringen Leistungseffizienzen führen, zu sehen. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass CBP für blau emittierende Elektrolumineszenzvorrichtungen ungeeignet ist, was in schlechten Effizienzen resultiert. Außerdem ist der Aufbau der Devices mit CBP sehr aufwändig, da zusätzlich eine Lochblockierschicht und eine Elektronentransportschicht verwendet werden müssen. Werden diese zusätzlichen Schichten nicht verwendet, wie z. B. von Adachi *et al.* (*Organic Electronics* 2001, 2, 37) beschrieben, so beobachtet man zwar gute Effizienzen, aber nur bei extrem geringen Helligkeiten, während die Effizienz bei höherer Helligkeit, wie für die Anwendung nötig ist, um mehr als eine Größenordnung geringer ist. So werden für hohe Helligkeiten hohe Spannungen benötigt, so dass hier die Leistungseffizienz, insbesondere bei Passiv-Matrix-Anwendungen, sehr niedrig ist.

In WO 00/057676 werden Matrixmaterialien aus der Gruppe der Metallkomplexe der Chinoxolate, Oxadiazole und Triazole erwähnt, wobei keine Vorteile dieser Matrixmaterialien gegenüber anderen Materialien aufgeführt werden und als einziges Beispiel  $\text{Alq}_3$  (Tris(hydroxychinolinato)aluminium) erwähnt ist.

In WO 04/095598 werden Tetraaryl-Verbindungen der Elemente Kohlenstoff, Silicium, Germanium, Zinn, Blei, Selen, Titan, Zirkonium und Hafnium als Matrixmaterialien für Triplett-Emitter beschrieben.

Es gibt immer noch erhebliche Probleme bei OLEDs, die einer dringenden Verbesserung bedürfen:

1. So ist v. a. die operative Lebensdauer von OLEDs immer noch gering, so dass bislang nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden können.
2. Die Effizienzen von OLEDs sind zwar akzeptabel, aber auch hier sind – gerade für mobile Anwendungen – immer noch Verbesserungen erwünscht.
3. Die benötigte Betriebsspannung ist gerade bei effizienten phosphoreszierenden OLEDs hoch und muss daher verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern. Dies ist gerade für mobile Anwendungen von großer Bedeutung.
4. Durch die Vielfalt an Schichten ist der Aufbau der OLEDs komplex und technologisch sehr aufwändig. Dies gilt insbesondere für phosphoreszierende OLEDs, in denen zusätzlich zu den anderen Schichten noch eine Lochblockierschicht verwendet werden muss. Daher wäre es sehr vorteilhaft,

OLEDs mit einem einfacheren Aufbau mit weniger Schichten, aber weiterhin guten bzw. verbesserten Eigenschaften realisieren zu können.

Diese Gründe machen Verbesserungen bei der Herstellung von OLEDs notwendig.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Verwendung bestimmter Matrixmaterialien in Kombination mit Triplettemittern zu deutlichen Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik, insbesondere in Bezug auf die Effizienz, in Kombination mit einer stark erhöhten Lebensdauer und verringerter Betriebsspannung, führen. Zudem ist mit diesen Matrixmaterialien ein deutlich vereinfachter Schichtaufbau der OLED möglich, da weder notwendigerweise eine separate Lochblockierschicht, noch eine separate Elektronentransport- und/oder Elektroneninjectionsschicht verwendet werden muss. Je nach Material kann auch auf eine separate Lochtransportschicht verzichtet werden, was ebenfalls einen deutlichen technologischen Vorteil darstellt. Dabei ist die Anwesenheit mindestens eines Elements mit der Ordnungszahl  $\geq 15$  für einen effizienten Energietransfer notwendig.

Gegenstand der Erfindung sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Kathode und Anode und mindestens eine Emissionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht

- mindestens ein Matrixmaterial A enthält, welches mindestens ein Element mit der Ordnungszahl  $\geq 15$  enthält, mit der Maßgabe, dass das Matrixmaterial keines der Elemente Si, Ge, Sn, Pb, Al, Ga, In oder Tl enthält, keine Edelgasverbindung ist, weiterhin mit der Maßgabe, dass Matrixmaterialien A mit der Teilstruktur  $L=X$  ausgeschlossen sind, wobei L für ein substituiertes C, P, As, Sb, Bi, S, Se oder Te steht und X mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist, mit der Maßgabe, dass Tetraarylverbindungen der Elemente Se, Ti, Zr und Hf ausgeschlossen sind, und mit der Maßgabe, dass Metallkomplexe der Chinoxolate, Oxadiazole und Triazole als Matrixmaterial ausgeschlossen sind; und
- mindestens ein Emissionsmaterial B enthält, welches bei geeigneter Anregung aus dem Tripletzustand Licht, bevorzugt im sichtbaren Bereich, emittiert und mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20 enthält.

Dabei steht das oben verwendete Symbol „=“ für eine Doppelbindung im Sinne der Lewis-Schreibweise. X kann beispielsweise für substituierten O, S, Se oder N stehen.

Die niedrigste Triplettenergie der Matrixmaterialien liegt bevorzugt zwischen 2 und 4 eV. Dabei ist die niedrigste Triplettenergie definiert als die Energiedifferenz zwischen dem Singulett-Grundzustand und dem niedrigsten Triplettzustand des Moleküls. Die Bestimmung der Triplettenergie kann durch verschiedene spektroskopische Methoden oder durch quantenchemische Rechnung erfolgen. Diese Triplettlage hat sich als günstig erwiesen, da dann der Energieübertrag des Matrixmaterials auf den Triplettmitter sehr effizient ablaufen und somit zu hoher Effizienz der Emission aus dem Triplettmitter führt. Eine Triplettenergie von  $< 2$  eV reicht im Allgemeinen selbst für rot emittierende Triplettmitter nicht für einen effizienten Energietransfer aus. Bevorzugt sind Matrixmaterialien A, deren Triplettenergie größer ist als die Triplettenergie des verwendeten Triplettmitters B. Bevorzugt ist die Triplettenergie des Matrixmaterials A um mindestens 0.1 eV größer als die des Triplettmitters B, insbesondere um mindestens 0.5 eV größer als die des Triplettmitters B.

Um eine hohe thermische Stabilität des Displays zu gewährleisten, sind amorphe Matrixmaterialien A bevorzugt, deren Glasübergangstemperatur  $T_g$  (gemessen als Reinsubstanz) größer als 90 °C, besonders bevorzugt größer als 110 °C, insbesondere größer als 130 °C ist.

Damit die Materialien während des Aufdampfprozesses stabil sind, sollten sie bevorzugt eine hohe thermische Stabilität, bevorzugt größer als 200 °C, besonders bevorzugt größer als 300 °C aufweisen.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Matrixmaterial A um ungeladene Verbindungen. Diese sind gegenüber Salzen bevorzugt, da sie sich im Allgemeinen leichter bzw. bei geringerer Temperatur verdampfen lassen als geladene Verbindungen, die ionische Kristallgitter bilden. Außerdem neigen Salze verstärkt zur Kristallisation, was der Bildung glasartiger Phasen entgegensteht. Weiterhin handelt es sich bei dem Matrixmaterial A bevorzugt um definierte molekulare Verbindungen.

Um einen Elektronentransfer zwischen dem Matrixmaterial und dem Triplettmitter im Grundzustand zu vermeiden, ist es bevorzugt, wenn das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) des Matrixmaterials A höher liegt als das HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) des Triplettmitters B. Aus demselben Grund ist es bevorzugt, wenn das LUMO des Triplettmitters B höher liegt als das HOMO des Matrixmaterials A.

Die Verbindung der Emissionsschicht mit dem höheren (weniger negativen) HOMO hauptsächlich für den Lochstrom verantwortlich. Hierbei ist es bevorzugt, wenn das HOMO dieser Verbindung, unabhängig davon, ob es sich um das Matrixmaterial A oder den Triplettemitter B handelt, im Bereich von  $\pm 0.5$  eV gegenüber dem HOMO der Lochtransportschicht bzw. der Lochinjektionsschicht bzw. der Anode (je nachdem, welche dieser Schichten direkt an die Emissionsschicht angrenzt) liegt. Die Verbindung in der Emissionsschicht mit dem niedrigeren (negativeren) LUMO ist hauptsächlich für den Elektronenstrom verantwortlich. Hierbei ist es bevorzugt, wenn das LUMO dieser Verbindung, unabhängig davon, ob es sich um das Matrixmaterial A oder den Triplettemitter B handelt, im Bereich von  $\pm 0.5$  eV gegenüber dem LUMO der Lochblockierschicht bzw. der Elektronentransportschicht bzw. der Kathode (je nachdem, welche dieser Schichten direkt an die Emissionsschicht angrenzt) liegt.

Die Ladungsträgerbeweglichkeit der Emissionsschicht liegt bevorzugt zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-1}$   $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  unter den in der OLED gegebenen Feldstärken.

Die Lage des HOMOs bzw. des LUMOs lässt sich durch unterschiedliche Methoden bestimmen, beispielsweise durch Lösungselektrochemie, z. B. Cyclovoltammetrie, oder durch UV-Photoelektronenspektroskopie. Außerdem lässt sich die Lage des LUMO berechnen aus dem elektrochemisch bestimmten HOMO und dem optisch durch Absorptionsspektroskopie bestimmten Bandabstand.

Weiterhin bevorzugt sind Materialien, die bei Elektronentransfer (Oxidation und/oder Reduktion) überwiegend stabil sind, d. h. überwiegend reversible Reduktion bzw. Oxidation zeigen. So sollen elektronenleitende Materialien insbesondere bei Reduktion stabil bleiben und lochleitende Materialien bei Oxidation. Dabei bedeutet „stabil“ bzw. „reversibel“, dass die Materialien bei Reduktion bzw. Oxidation wenig oder keine Zersetzung bzw. chemische Änderungen, wie Umlagerung, zeigen.

Die HOMO- bzw. LUMO-Lage der Matrixmaterialien können über einen weiten Bereich an die jeweiligen Bedingungen im Device angepasst und so optimiert werden. So können sie durch chemische Modifikation verschoben werden. Dies ist beispielsweise durch Variation des Zentralatoms bei Beibehaltung des Ligandensystems oder der Substituenten oder durch Einführung anderer, insbesondere elektronschiebender oder elektronenziehender Substituenten an den Liganden möglich. Der Fachmann ist für jedes Triplettemissionsmaterial in der Lage, die Eigenschaften der Matrix so einzustellen, dass insgesamt optimale Emissionseigenschaften erhalten werden.

Weiterhin haben sich Matrixmaterialien A als besonders günstig erwiesen, die ein Dipolmoment ungleich null aufweisen. Bei Materialien, die mehrere gleiche Molekülfragmente enthalten, kann sich das Gesamtdipolmoment allerdings auch auslöschen. Deshalb soll in dieser Erfindung für die Bestimmung bevorzugter Matrixmaterialien in solchen Fällen nicht das Gesamtdipolmoment betrachtet werden, sondern das Dipolmoment des Molekülfragments (also der Teil des Moleküls) um das Element mit der Ordnungszahl  $\geq 15$ . Bevorzugt ist ein Dipolmoment der Matrixmaterialien A (bzw. des Molekülfragments um das Element mit der Ordnungszahl  $\geq 15$ ) von  $\geq 1$  D, besonders bevorzugt von  $\geq 1.5$  D. Dabei kann die Bestimmung des Dipolmoments durch quantenchemische Rechnung erfolgen.

Das Matrixmaterial A kann sowohl organisch wie auch anorganisch sein. Es kann sich dabei auch um metallorganische Verbindungen oder um Koordinationsverbindungen handeln, wobei die Metalle sowohl Hauptgruppen- wie auch Übergangsmetalle oder auch Lanthanoide sein können und die Verbindungen sowohl einkernig als auch mehrkernig sein können. Eine metallorganische Verbindung im Sinne dieser Anmeldung ist eine Verbindung, die mindestens eine direkte Metall-Kohlenstoff-Bindung aufweist. Eine Koordinationsverbindung im Sinne dieser Anmeldung ist ein Metallkomplex, in dem keine direkte Metall-Kohlenstoff-Bindung vorliegt, wobei es sich bei den Liganden um organische, aber auch um rein anorganische Liganden handeln kann.

Wie oben ausgeführt, kommen als Matrixmaterialien A Verbindungen in Frage, die mindestens ein Element mit der Ordnungszahl  $\geq 15$  besitzen, aber keines der Elemente Si, Ge, Sn, Pb, Al, Ga, In oder Tl, und die keine Tetraarylverbindung der Elemente Se, Ti, Zr oder Hf darstellen. Aus praktischen Erwägungen sind ebenfalls Edelgasverbindungen (instabile bzw. niedrig schmelzende Verbindungen) ausgeschlossen. Verbindungen radioaktiver Elemente sind aus gesundheitlichen Gründen nicht als Matrixmaterial bevorzugt. Geeignete Materialien können Verbindungen der Hauptgruppenelemente und Verbindungen der Nebengruppenelemente sein. Geeignete Matrixmaterialien der Hauptgruppenelemente können also Verbindungen der Alkalimetalle Kalium, Rubidium oder Cesium sein, weiterhin Verbindungen der Erdalkalimetalle Calcium, Strontium oder Barium, Verbindungen der schwereren Elemente der 5. Hauptgruppe (Gruppe 15 gemäß IUPAC), also Phosphor, Arsen, Antimon oder Bismut, Verbindungen der schwereren Elemente der 6. Hauptgruppe (Gruppe 16 gemäß

IUPAC), also Schwefel, Selen oder Tellur, oder Verbindungen der Halogene Chlor, Brom oder Iod. Bei den Verbindungen der 5. und 6. Hauptgruppe eignen sich besonders molekülorganische Verbindungen. Ebenso kommen Verbindungen der Nebengruppenelemente, also Übergangsmetallverbindungen (Verbindungen der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd oder Hg) und Lanthanoid-Verbindungen (Verbindungen der Elemente La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb oder Lu) in Frage. Dabei kann es auch bevorzugt sein, wenn das Matrixmaterial zwei oder mehrere der oben genannten Elemente enthält, die gleich oder verschieden sein können.

Prinzipiell kommen hier Verbindungen in Frage, wie in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie* (4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1964) in den Bänden 9 (S, Se, Te), 12/1 und 12/2 (P), 13/1 (Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au), 13/2a (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd), 13/2b (Hg), 13/7 (Pb, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W), 13/8 (As, Sb, Bi), 13/9a (Mn, Re, Fe, Ru, Os, Pt), 13/9b (Co, Rh, Ir, Ni, Pd), sowie in den Ergänzungsbänden E1 und E2 (P) und E12,b (Te) von 1982 beschrieben.

Bevorzugte Verbindungen sind diskrete molekulare bzw. koordinative Verbindungen, die auch im Festkörper diskrete Strukturen ausbilden. Wenig geeignet sind also Salze, Koordinationspolymere, etc., da sich diese im Allgemeinen schlecht oder überhaupt nicht verdampfen lassen. Salze sind außerdem wegen ihrer Neigung zur Kristallisation weniger geeignet. Für die Verarbeitung aus Lösung müssen die Verbindungen in Lösemitteln löslich sein, in denen auch der Triplettmitter löslich ist.

Bevorzugt sind Verbindungen der Übergangsmetalle sowie Verbindungen der Elemente der 5., der 6. und der 7. Hauptgruppe; besonders bevorzugt sind Verbindungen der Übergangsmetalle sowie Verbindungen der Elemente der 5. und 6. Hauptgruppe.

Als Verbindungen der Elemente der 5. Hauptgruppe (Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut) eignen sich bevorzugt organische Phosphorverbindungen und die entsprechenden Arsen-, Antimon- und Bismutverbindungen.

Hier kommen insbesondere aromatische oder aliphatische Phosphine oder Phosphite und die entsprechenden As-, Sb- und Bi-Verbindungen in Frage. Auch organische Phosphorhalogenide oder -hydroxide (und die entsprechenden As-, Sb- und Bi-Verbindungen) sind möglich, wobei insbesondere die Alkylverbindungen teilweise pyrophor und daher nicht bevorzugt sind. Ebenso kommen Verbindungen mit Element-Element-Mehrfachbindung, Phospha- und Arsa-aromatische Verbindungen (z. B. Phospha- und Arsabenzol-Derivate) und ungesättigte Fünfringe (z. B. Phosphol und Arsol) in Frage. Weiterhin eignen sich Phosphorane (fünfwertige



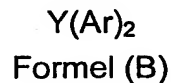
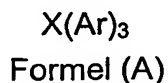
Phosphorverbindungen) und fünfwertige Organoarsenverbindungen und entsprechende fünfwertige Organoarsenhalogenide oder -hydroxide (und die entsprechenden Sb- und Bi-Verbindungen), wobei die thermische Stabilität mit zunehmendem Halogengehalt sinkt und diese Verbindungen deshalb weniger bevorzugt sind.

Weiterhin bevorzugt sind Phosphorsulfide, die keine Phosphor-Schwefel-Doppelbindung enthalten, wie beispielsweise  $P_4S_3$ ,  $P_4S_4$  oder  $P_4S_5$ .

Als Verbindungen der Elemente der 6. Hauptgruppe (Schwefel, Selen, Tellur) eignen sich insbesondere organische Schwefelverbindungen (und die entsprechenden Selen- und Tellurverbindungen) wie aromatische oder aliphatische Thiole (bzw. entsprechende Selen- und Tellurverbindungen), Organoschwefelhalogenide (bzw. entsprechende Selen- und Tellurverbindungen), aromatische oder aliphatische Thioether (bzw. Seleno- oder Telluroether) oder aromatische oder aliphatische Disulfide (bzw. Diselenide oder Ditelluride). Weiterhin bevorzugt sind schwefelhaltige aromatische Verbindungen, wie beispielsweise Derivate von Thiophen, Benzothiophen oder Dibenzothiophen (und die entsprechenden Selen- und Tellurverbindungen, wie beispielsweise Derivate von Selenophen, Tellurophen, etc.).

Als Verbindungen der Halogene eignen sich beispielsweise organische Halogenverbindungen, aber auch Verbindungen, in denen Chlor, Brom oder Iod an die oben genannten Elemente, z. B. an S, Se, Te, P, As, Sb oder Bi, gebunden ist, wobei diese wegen der hohen Hydrolyseempfindlichkeit nicht bevorzugt sind.

Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind Verbindungen, enthaltend mindestens ein Element der 5. oder 6. Hauptgruppe, welches mit mindestens einem substituierten oder unsubstituierten, aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 3 bis 60 C-Atomen substituiert ist, insbesondere solche, in welchen alle Substituenten an dem Element der 5. oder 6. Hauptgruppe aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme mit 3 bis 60 C-Atomen darstellen, gemäß Formel (A) bzw. Formel (B),



wobei für die verwendeten Symbole gilt:

X ist bei jedem Auftreten P, As, Sb oder Bi, bevorzugt P oder As, besonders bevorzugt P;

- Y ist bei jedem Auftreten S, Se oder Te, bevorzugt S oder Se, besonders bevorzugt S;
- Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 3 bis 60 C-Atomen, welches mit F oder organischen Resten mit 1 bis 40 C-Atomen substituiert sein kann, bevorzugt ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 40 C-Atomen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht Ar für Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthrenyl, Peryl, Fluorenyl, Spirobifluorenyl, Dihydrophenanthrenyl, Tetrahydropyrenyl oder einer Kombination aus 2 oder 3 dieser Systeme. Besonders bevorzugt steht mindestens einer der Reste Ar für Fluorenyl oder Spirobifluorenyl, ganz besonders bevorzugt stehen alle Reste Ar für Fluorenyl oder Spirobifluorenyl.

Bei den Verbindungen der Übergangsmetallelemente, ebenso wie bei den Verbindungen der Lanthanoiden, der Alkali- und Erdalkalimetalle, sind prinzipiell drei Substanzklassen möglich: metallorganische Verbindungen, organische Koordinationsverbindungen und rein anorganische Metallkomplexe. Bevorzugt sind bei den Metallverbindungen Verbindungen der Übergangsmetallelemente. Diese können jeweils ein oder auch mehrere Metallatome, bis hin zu Metallclustern, enthalten. In mehrkernigen Metallkomplexen können die Metalle durch überbrückende Liganden verbunden sein und/oder auch durch direkte Metall-Metall-Bindung. Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass hier als Matrixmaterial durchaus auch Verbindungen in Frage kommen und bevorzugt sein können, die in anderem Zusammenhang auch als Triplettemitter verwendet werden können. So kann zum Beispiel ein grün emittierender Triplettemitter, wie beispielsweise Tris(phenylpyridyl)iridium(III) (IrPPy), auch ein gutes Matrixmaterial für einen rot emittierenden Triplettemitter sein und in dieser Kombination zu hocheffizienter roter Emission führen.

Eine Übersicht über metallorganische Verbindungen kann beispielsweise in *Comprehensive Organometallic Chemistry: The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds*, Band 1-9, Wilkinson Ed., Pergamon Press, Oxford, **1982**, in *Comprehensive Organometallic Chemistry – II*, Band 1-14, Abel Ed., Pergamon Press, Oxford, **1995** und in Elschenbroich, Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1993** gefunden werden. Eine Übersicht über nicht-metallorganische Metallkomplexe kann beispielsweise in Hollemann, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1985**, in Huheey,

Keiter, Keiter, *Inorganic Chemistry*, Harper Collins, New York, 1993 und in *Comprehensive Coordination Chemistry* gefunden werden.

Es können auch Verbindungen bevorzugt sein, die zwei oder mehr Elemente der Ordnungszahl  $\geq 15$ , die gleich oder verschieden sein können, enthalten können, wie beispielsweise halogenierte Hauptgruppenelementverbindungen, mehrkernige Metallkomplexe, Metallkomplexe mit Phosphin- oder Halogenliganden, etc.. Weiterhin ist es ebenfalls bevorzugt, Mischungen von zwei oder mehreren Matrixmaterialien A, die den oben genannten Bedingungen genügen, zu verwenden.

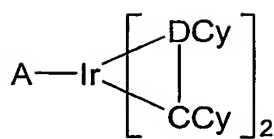
Um als Funktionsmaterial Verwendung zu finden, werden die Matrixmaterialien A zusammen mit den Emittlern B nach allgemein bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie Vakuumverdampfung, Verdampfen im Trägergasstrom oder auch aus Lösung durch Spincoaten oder mit verschiedenen Druckverfahren (z. B. Tintenstrahldruck, Off-Set-Druck, LITI-Druck, etc.) in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht.

Je nach Verarbeitung werden weitere Anforderungen an die Matrixmaterialien A und die Triplettemitter B gestellt: Soll die Schicht durch Vakuumverdampfung erzeugt werden, ist es nötig, dass sich die Materialien unzersetzt im Vakuum verdampfen lassen. Dies setzt eine ausreichende Flüchtigkeit und eine hohe thermische Stabilität der Materialien voraus. Soll die Schicht aus Lösung, beispielsweise durch Drucktechniken, erzeugt werden, ist es nötig, dass die Materialien in einem geeigneten Lösemittel oder Lösemittelgemisch eine ausreichend hohe Löslichkeit, bevorzugt  $\geq 0.5\%$ , aufweisen.

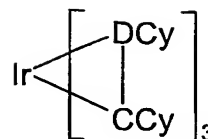
Die oben beschriebenen Matrixmaterialien A werden in Kombination mit Phosphoreszenzemittern B verwendet. Die so dargestellte organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält als Emitter B mindestens eine Verbindung, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittiert und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthält.

Bevorzugt werden als Phosphoreszenzemitter B Verbindungen verwendet, die Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, insbesondere Iridium oder Platin.

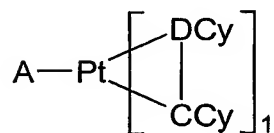
Besonders bevorzugte Mischungen enthalten als Emitter B mindestens eine Verbindung der Formel (1) bis (4),



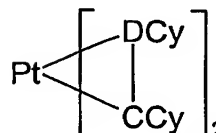
Formel (1)



Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes Folgendes gilt:

**DCy** ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten  $R^1$  tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über mindestens eine kovalente Bindung miteinander verbunden;

**CCy** ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclischen Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten  $R^1$  tragen kann;

**$R^1$**  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I,  $\text{NO}_2$ , CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O-, -S-, - $\text{NR}^2$ - oder - $\text{CONR}^2$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein kann; dabei können mehrere Substituenten  $R^1$ , sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aromatisches oder aliphatisches Ringsystem aufspannen;

**A** ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein zweizähniger, chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Diketonat-Ligand,

**$R^2$**  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist;

dabei können auch mehrere der Liganden über einen oder mehrere Substituenten  $R^1$  als verbrückende Einheit zu einem größeren polypodalen Liganden verknüpft sein.

Beispiele für die oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 04/081017 und der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10345572.8 entnommen werden.

Dabei kann es auch bevorzugt sein, wenn die Emissionsschicht zwei oder mehrere Triplettemitter B enthält.

Es kann auch bevorzugt sein, wenn die Emissionsschicht außer dem mindestens einen Matrixmaterial A und dem mindestens einen Emitter B noch eine oder mehrere weitere Verbindungen enthält.

Die Emissionsschicht der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung enthält zwischen 99 bis 1 Gew.%, vorzugsweise 97 bis 5 Gew.%, besonders bevorzugt 95 bis 50 Gew.%, insbesondere 93 bis 80 Gew.% Matrixverbindungen A bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Emissionsschicht.

Die Emissionsschicht enthält weiterhin zwischen 1 bis 99 Gew.%, vorzugsweise 3 bis 95 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.%, insbesondere 7 bis 20 Gew.% Emitter B bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Emissionsschicht.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann außer der Kathode, der Anode und der Emissionsschicht noch weitere Schichten enthalten, wie z. B.

Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Lochblockierschicht, Elektronentransportschicht und/oder Elektroneninjektionsschicht. Jede dieser Schichten, insbesondere aber Ladungsinjektions- und -transportschichten, kann auch dotiert sein. Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. So hat sich beispielsweise gezeigt, dass eine OLED, die weder eine separate Lochblockierschicht, noch eine separate Elektronentransportschicht enthält, weiterhin sehr gute Ergebnisse in der Elektrolumineszenz zeigen kann, insbesondere eine nochmals deutlich höhere Leistungseffizienz. Dies ist besonders überraschend, da eine entsprechende OLED mit einem Carbazol-haltigen Matrixmaterial ohne Lochblockier- und Elektronentransportschicht nur sehr geringe Leistungseffizienzen zeigt (vgl. Adachi *et al.*, *Organic Electronics* 2001, 2, 37). Ebenso hat sich gezeigt, dass eine OLED, die keine separate Lochtransport- und/oder Lochinjektionsschicht enthält, weiterhin sehr gute Ergebnisse in der

Elektrolumineszenz zeigen kann. Dies ist insbesondere bei Verwendung von lochleitenden Matrixmaterialien A der Fall.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist also eine erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung, in der die Emissionsschicht ohne Verwendung einer Lochblockierschicht direkt an die Elektronentransportschicht grenzt oder ohne Verwendung einer Lochblockierschicht und einer Elektronentransportschicht direkt an die Elektroneninjectionsschicht oder an die Kathode grenzt.

Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung, in der die Emissionsschicht ohne Verwendung einer Lochtransportschicht direkt an die Lochinjectionsschicht grenzt oder ohne Verwendung einer Lochtransport- und einer Lochinjectionsschicht direkt an die Anode grenzt.

Ein weiterer möglicher Deviceaufbau enthält eine erfindungsgemäße Emissionsschicht, enthaltend Matrixmaterial A und Triplettemitter B, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Dotierungszone des Emitters B in der Matrix A senkrecht zur Schicht nur über einen Teil der Matrixschicht erstreckt. Dies ist bereits für andere Matrixmaterialien in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10355381.9 beschrieben. Bei diesem Deviceaufbau ist die Verwendung einer separaten Lochblockierschicht nicht notwendig, und auch eine separate Elektronentransportschicht muss nicht notwendigerweise verwendet werden.

Die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeigen höhere Effizienz, deutlich längere Lebensdauer und, insbesondere ohne Verwendung einer Lochblockier- und Elektronentransportschicht, deutlich niedrigere Betriebsspannungen und höhere Leistungseffizienzen als OLEDs gemäß dem Stand der Technik, die CBP als Matrixmaterial verwenden. Weiterhin vereinfacht sich der Aufbau der OLED deutlich, wenn keine separate Lochblockier- und/oder Elektronentransportschicht bzw. keine separate Lochtransport- und/oder Lochinjectionsschicht verwendet werden, was einen erheblichen technologischen Vorteil darstellt.

Im vorliegenden Anmeldetext wird nur auf organische Leuchtdioden und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, entsprechende Mischungen aus Matrixmaterial A und Triplettemitter B für andere Anwendungen zu verwenden, insbesondere in OLED-nahen oder verwandten Anwendungen, wie beispielsweise organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Laserdioden

(O-Laser), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs) und anderen.

### Beispiele:

#### Beispiel 1: Ermittlung geeigneter Verbindungen durch quantenchemische Rechnung

Die elektronischen Eigenschaften einiger Verbindungen wurden durch quantenchemische Berechnung bestimmt. Die Geometrien wurden mittels Hartree-Fock Rechnung optimiert (6-31g(d)). Die HOMO- und LUMO-Werte sowie das Dipolmoment wurden durch DFT- (Dichte-Funktional-Theorie) Rechnung (B3PW91/6-31g(d)) ermittelt. Die Triplett-Niveaus wurden durch RPA (random phase approximation) (B3LYP/6-31+g(d)) bestimmt.

Alle Berechnungen wurden mit dem Gaussian 98 Programmpaket durchgeführt. Einige Verbindungen, deren quantenchemische Eigenschaften (wenn auch nicht notwendigerweise die weiteren Eigenschaften, wie Glasübergangstemperatur etc.) für Triplettmatrixmaterialien geeignet sind, sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Verbindung	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Triplettenergie [eV]	Dipolmoment [D]
Triphenylphosphin	-6.06	-1.86	3.62	1.51
Diphenylmethylphosphin	-6.12	-1.79	3.64	1.49
Dimethylphenylphosphin	-6.27	-1.74	3.81	1.47
Diphenylsulfid	-6.17	-1.84	3.58	1.89
Methylphenylsulfid	-6.37	-1.80	3.80	1.94

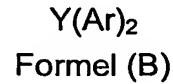
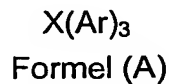
Tabelle 1: Berechnete physikalische Eigenschaften einiger Materialien, die sich (aufgrund dieser Eigenschaften) als Triplettmatrixmaterialien eignen

## Patentansprüche:

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend Kathode und Anode und mindestens eine Emissionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht
  - mindestens ein Matrixmaterial A enthält, welches mindestens ein Element mit der Ordnungszahl  $\geq 15$  enthält, mit der Maßgabe, dass das Matrixmaterial keines der Elemente Si, Ge, Sn, Pb, Al, Ga, In oder Tl enthält, keine Edelgasverbindung ist, weiterhin mit der Maßgabe, dass Matrixmaterialien A mit der Teilstruktur  $L=X$  ausgeschlossen sind, wobei L für ein substituiertes C, P, As, Sb, Bi, S, Se oder Te steht und X mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist, mit der Maßgabe, dass Tetraarylverbindungen der Elemente Se, Ti, Zr und Hf ausgeschlossen sind, und mit der Maßgabe, dass Metallkomplexe der Chinoxolate, Oxadiazole und Triazole als Matrixmaterial ausgeschlossen sind; und
  - mindestens ein zur Emission befähigtes Emissionsmaterial B enthält, welches bei geeigneter Anregung aus dem Triplettzustand Licht emittiert und mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20 enthält.
2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A ein Hauptgruppenelement enthält.
3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A Phosphor, Arsen, Antimon und/oder Bismut enthält.
4. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A Schwefel, Selen und/oder Tellur enthält.
5. Organisches Elektrolumineszenzelement gemäß Anspruch 3 und/oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Element mit der Ordnungszahl  $\geq 15$  mit mindestens einem substituierten oder unsubstituierten, aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 3 bis 60 C-Atomen substituiert ist.



6. Organisches Elektrolumineszenzelement gemäß Anspruch 5, enthaltend als Matrixmaterial A mindestens eine Verbindung gemäß Formel (A) bzw. Formel (B),



wobei für die verwendeten Symbole gilt:

X ist bei jedem Auftreten P, As, Sb oder Bi, bevorzugt P oder As;

Y ist bei jedem Auftreten S, Se oder Te, bevorzugt S oder Se;

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 3 bis 60 C-Atomen, welches mit F oder organischen Resten mit 1 bis 40 C-Atomen substituiert sein kann, bevorzugt ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 40 C-Atomen.

7. Organisches Elektrolumineszenzelement gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Ringsystem ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthrenyl, Pyryl, Fluorenyl, Spirobifluorenyl, Dihydrophenanthrenyl, Tetrahydropyrenyl oder einer Kombination aus 2 oder 3 dieser Systeme.
8. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A mindestens ein Übergangsmetallelement und/oder ein Lanthanoid-Element enthält.
9. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht eine Mischung aus mindestens zwei dieser Matrixmaterialien enthält.
10. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplettenergie des Matrixmaterials A zwischen 2 und 4 eV liegt.
11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplettenergie des Matrixmaterials A größer ist als die Triplettenergie des verwendeten Triplettmitters B.

12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A amorph ist.
13. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  größer als 90 °C aufweist.
14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Matrixmaterial A um ungeladene Verbindungen handelt.
15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das LUMO des Matrixmaterials A höher liegt als das HOMO des Triplettemitters B und dass das LUMO des Triplettemitters B höher liegt als das HOMO des Matrixmaterials A
16. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das HOMO der Verbindung mit dem weniger negativen HOMO in der Emissionsschicht im Bereich von  $\pm 0.5$  eV gegenüber dem HOMO der Schicht, an die die Emissionsschicht auf Anodenseite grenzt, liegt.
17. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das LUMO der Verbindung mit dem negativeren LUMO in der Emissionsschicht im Bereich von  $\pm 0.5$  eV gegenüber dem LUMO der Schicht, an die die Emissionsschicht auf Kathodenseite angrenzt, liegt.
18. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Dipolmoment des Molekülfragments um das Element mit der Ordnungszahl  $\geq 15$  ungleich null ist.
19. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrixmaterialien A diskrete molekulare bzw. koordinative Verbindungen sind, die auch im Festkörper diskrete Strukturen ausbilden.

20. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass als Matrixmaterial A eine Verbindung verwendet wird, die selber auch aus dem Triplettzustand Licht emittieren kann.
21. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichten aus Matrixmaterial A und Triplettmitter B durch Vakuumverdampfung, Verdampfen im Trägergasstrom oder aus Lösung durch Spincoaten oder mit Druckverfahren auf ein Substrat aufgebracht werden.
22. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Triplettmitter B mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 38 und kleiner 84 enthält.
23. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Triplettmitter mindestens eines der Elemente Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthält.
24. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 22 und/oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung aus mindestens zwei Triplettmittern B verwendet wird.
25. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht zwischen 1 bis 99 Gew.% einer oder mehrerer Matrixverbindungen A und zwischen 99 und 1 Gew.% eines oder mehrerer Emitter B bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Emissionsschicht, enthält.
26. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht zwischen 80 bis 93 Gew.% einer oder mehrerer Matrixverbindungen A und zwischen 20 und 7 Gew.% eines oder mehrerer Emitter B bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Emissionsschicht, enthält.

27. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass außer der Kathode, der Anode und der Emitterschicht noch weitere Schichten enthalten sind.
28. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Lochinjektionsschicht, die auch dotiert sein kann, und/oder mindestens eine Lochtransportschicht, die auch dotiert sein kann, und oder mindestens eine Lochblockierschicht und/oder mindestens eine Elektronentransportschicht, die auch dotiert sein kann, und/oder mindestens eine Elektroneninjectionsschicht, die auch dotiert sein kann, vorhanden ist.
29. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht ohne Verwendung einer Lochblockierschicht direkt an die Elektronentransportschicht grenzt oder dass sie ohne Verwendung einer Lochblockierschicht und einer Elektronentransportschicht direkt an die Elektroneninjectionsschicht oder an die Kathode grenzt.
30. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht ohne Verwendung einer Lochtransportschicht direkt an die Lochinjektionsschicht grenzt oder dass sie ohne Verwendung einer Lochtransport- und einer Lochinjektionsschicht direkt an die Anode grenzt.